

520065

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juli 2003 (10.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/055305 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 25/10**

am Main (DE). **MORSCHHÄUSER, Roman** [DE/DE];
Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE). **ZERRER,**
Ralf [DE/DE]; Karolingerring 10, 63791 Karlstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14366

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2002 (17.12.2002)

(74) **Anwalt: PACZKOWSKI, Marcus**; Clariant Service
GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1,
65843 Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** BR, CA, CN, ID, IL, JP,
KR, MX, SG, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 63 887.6 22. Dezember 2001 (22.12.2001) DE

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): MEYER, Gerd,**
Roland [DE/DE]; Hostatostrasse 45, 65929 Frankfurt

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title: AQUEOUS PLANT-PROTECTION FORMULATIONS**

(54) **Bezeichnung: WÄSSRIGE PFLANZENSCHUTZFORMULIERUNGEN**

(57) **Abstract:** The invention relates to aqueous plant-protection formulations, comprising water-soluble pesticides, agrochemical salts and polymers based on acrylamidopropylmethylenesulphonic acids (AMPS) and so-called macromonomers. The formulations exhibit a high solubility for the pesticides and the agrochemical salts and an excellent shelf-life. The addition of the polymers improves the compatibility and the water-solubility of the pesticides and the agrochemical salts. Salting-out effects are prevented or minimised. The formulations are preferably concentrated formulations, preferably soluble liquids (SL) and soluble concentrates.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft wässrige Pflanzenschutzformulierungen, enthaltend wasserlösliche Pestizide, agrochemische Salze und Polymere auf Basis von Acrylamidopropylmethylensulfonsäure (AMPS) und sogenannten Makromonomeren. Die Formulierungen zeigen eine hohe Löslichkeit der Pestizide und der agrochemischen Salze, sowie eine ausgezeichnete Lagerstabilität. Der Zusatz der Polymere verbessert die Kompatibilität und Wasserlöslichkeit der Pestizide und agrochemischen Salze. Aussalzeffekte werden unterdrückt bzw. minimiert. Bevorzugt handelt es sich bei den Formulierungen um konzentrierte Formulierungen, bevorzugt Soluble Liquids (SL) und Soluble Concentrates.

WO 03/055305 A1

Beschreibung

Rec'd PCT/PTO 22 JUN 2004

Wässrige Pflanzenschutzformulierungen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Pflanzenschutzformulierungen, enthaltend wasserlösliche Pestizide, agrochemische Salze und Polymere auf Basis von Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und sogenannten Makromonomeren. Die Polymere verbessern die Kompatibilität und Wasserlöslichkeit der Pestizide und der agrochemischen Salze. Aussalzeffekte werden unterdrückt.
- 10

- Pflanzenschutzformulierungen mit einem breiten Wirkungsspektrum, die Pestizide und Düngemittel in einer einzigen Formulierung enthalten, gewinnen zunehmend an Bedeutung. Die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Pestiziden und Düngemitteln bedingen häufig Inkompatibilitäten der Komponenten, was sich bei hohen Konzentrationen besonders stark bemerkbar macht. Solche Inkompatibilitäten bewirken Phasentrennungen, Kristallisations- und Sedimentationsprozesse. Außerdem bewirkt der hohe Elektrolytgehalt der Formulierungen einen starken Aussalzeffekt, was de facto die Löslichkeit der Komponenten herabsetzt.
- 15
- 20

- Bei der Herstellung hochkonzentrierter wässriger Pflanzenformulierungen sind jedoch die Löslichkeiten der Pestizide und der agrochemischen Salze mit der bestimmende Faktor. Erwünscht sind möglichst hochkonzentrierte Lösungen ohne organische Lösemittel, die auch nach langer Lagerzeit und großen Temperaturschwankungen keiner Phasentrennung, Kristallisation und Sedimentation unterliegen.
- 25

- Überraschend wurde nun gefunden, dass wässrige Pflanzenschutzformulierungen, enthaltend wasserlösliche Pestizide, agrochemische Salze und Polymere auf Basis von Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und sogenannten Makromonomeren, eine hohe Löslichkeit der Pestizide und der agrochemischen Salze, sowie und eine ausgezeichnete Lagerstabilität zeigen. Die Polymere verbessern die Kompatibilität und Wasserlöslichkeit der Pestizide und
- 30

agrochemischen Salze und wirken als Lösungsvermittler. Aussalzeffekte werden unterdrückt bzw. minimiert. Bevorzugt handelt es sich bei den Formulierungen um konzentrierte Formulierungen, bevorzugt Soluble Liquids (SL) und Soluble Concentrates.

5

Gegenstand der Erfindung sind demnach wässrige Pflanzenschutzformulierungen, enthaltend

i) mindestens ein Polymer, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

10

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;

B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend

i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,

15

ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest darstellt, und

iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert, und

20

C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren,

ii) mindestens ein Pestizid und

25

iii) mindestens ein agrochemisches Salz.

Bei den agrochemischen Salzen iii) handelt es sich nicht um Pestizide ii).

Bevorzugt enthalten die Makromonomeren B) einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkoxiden, bevorzugt Polyethylenoxiden und /oder Polypropylenoxiden, basiert.

30

Als Salze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) eignen sich

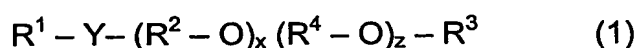
bevorzugt die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- oder Tetraalkylammonium-Salze, wobei die Alkylsubstituenten der Ammoniumionen unabhängig voneinander (C₁-C₂₂)-Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge in einem Bereich von C₂ bis C₁₀ variieren kann. Ebenfalls geeignet sind ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad.

Als Salze besonders bevorzugt sind die Natrium- und Ammoniumsalze.

Der Neutralisationsgrad der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) beträgt bevorzugt 70 bis 100 Mol-%.

Bevorzugt handelt es sich beim Comonomeren A) um die Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS).

Bevorzugt handelt es sich bei den Makromonomeren B) um solche der Formel (1)



worin

R¹ für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl- (d.h. CH₂=CH-CO-), Methacryl- (d.h. CH₂=C(CH₃)-CO-), Senecioyl- oder Crotonylrest;

R² und R⁴ unabhängig voneinander für (C₂-C₄)-Alkylen;

x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, bevorzugt mit x+z größer oder gleich 1;

Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und

R³ für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest, steht.

R¹ steht besonders bevorzugt für einen Acryl- oder Methacrylrest.

R² und R⁴ stehen besonders bevorzugt für einen C₂-oder C₃-Alkylen-Rest.

x und z stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt mit x+z größer oder gleich 1. Insbesondere bevorzugt gilt

5 ≤ x+z ≤ 50.

R^3 steht besonders bevorzugt für einen aliphatischen (C_4 - C_{22})- Alkyl- oder Alkenylrest, bevorzugt (C_{10} - C_{22})- Alkyl- oder Alkenylrest; einen Phenylrest; einen (C_1 - C_{22})-Alkylphenylrest, bevorzugt (C_1 - C_9)-Alkylphenylrest, besonders bevorzugt (C_1 - C_4)-Alkylphenylrest, insbesondere bevorzugt sec-Butyl- oder n-Butyl-Alkylphenylrest; einen Poly((C_1 - C_{22})alkyl)phenylrest, bevorzugt Poly((C_1 - C_9)alkyl)phenylrest, besonders bevorzugt Poly((C_1 - C_4)alkyl)phenylrest, insbesondere bevorzugt Poly((sec-Butyl)phenylrest, ganz besonders bevorzugt Tris(sec-Butyl)phenylrest oder Tris(n-Butyl)phenylrest; oder einen Polystyrylphenylrest [d.h. Poly(phenylethyl)phenylrest], besonders bevorzugt Tristyrylphenylrest [d.h. Tris(phenylethyl)phenylrest]. Insbesondere bevorzugt als Reste R^3 sind 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylreste und 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylreste.

Die Herstellung der Makromonomeren B) erfolgt bevorzugt durch Umsetzung reaktiver Derivate ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt der Methacryl- oder Acrylsäure, mit den entsprechenden hydroxylgruppenhaltigen, gegebenenfalls alkoxylierten, Alkyl- oder Arylresten. Auch die ringöffnende Addition an die jeweiligen Carbonsäureglycidylester ist möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polymere noch weitere olefinisch ungesättigte Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltige Comonomere C).

Bevorzugt als Comonomere C) sind olefinisch ungesättigte Säuren oder deren Salze, bevorzugt mit ein- und zweiwertigen Gegenionen, besonders bevorzugt Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure oder Seneciosäure bzw. deren Salze. Bevorzugte Gegenionen sind Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+ , Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und Tetraalkylammonium-Ionen, worin die Substituenten der Amine unabhängig voneinander (C_1 - C_{22})-Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3

Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge im Bereich C₂ bis C₁₀ variieren kann. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxyierungsgrad, sowie entsprechende Säureanhydride (auch gemischte) eingesetzt werden. Der Neutralisationsgrad der optionalen olefinisch ungesättigten Säuren C) kann 0 % bis 100 %, bevorzugt 70 und 100 Mol-% betragen.

Weiterhin geeignet als Comonomere C) sind Ester ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt Acryl- und Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure und Seneciosäure, mit aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 30.

Ebenfalls geeignete Comonomere C) sind offenkettige und cyclische N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer Ringgröße von 4 bis 9 Atomen, bevorzugt N-Vinylformamid (NVF), N-Vinylmethylformamid, N-Vinyl-methylacetamid (VIMA), N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon (NVP), N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und der Methacrylsäure, besonders bevorzugt Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid und Hydroxypropylmethacrylamid.

Ebenfalls geeignet sind Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)-ethylester];

N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC) und [(2-Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (APTAC); 2-Vinylpyridin; 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Acrylnitril; Vinylchlorid; Vinylidenchlorid; Tetrafluorethylen;

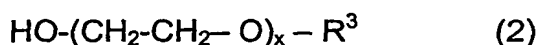
Diallyldimethyldimethylammoniumchlorid (DADMAC); Stearylacrylat; Laurylmethacrylat; und/oder Tetrafluorethylen.

Auch geeignet sind Methylenbisacryl- und -methacrylamid; Ester ungesättigter Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, z.B. Diacrylate oder Triacrylate wie Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat und

Trimethylolpropantriacrylat; Allylverbindungen, z.B. Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

Besonders bevorzugt für die Verwendung sind Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);
- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (2)



worin x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

- R³ einen (C₁₀-C₂₂)-Alkylrest darstellen; und
- C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethyleacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat, bevorzugt Methacrylsäure und/oder Methacrylamid.

Insbesondere geeignet als Makromonomere B) sind Ester gebildet aus Acryl- oder Methacrylsäure und Alkylethoxylaten ausgewählt aus der Gruppe

- | | |
|---|--------------------|
| (C ₁₀ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten | (Genapol® C-080); |
| C ₁₁ -Oxoalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten | (Genapol® UD-080); |
| (C ₁₂ -C ₁₄)-Fettalkoholpolyglykoether mit 7 EO-Einheiten | (Genapol® LA-070); |
| (C ₁₂ -C ₁₄)-Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten | (Genapol® LA-110); |
| (C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten | (Genapol® T-080); |
| (C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 15 EO-Einheiten | (Genapol® T-150); |
| (C ₁₆ -C ₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten | (Genapol® T-110); |

(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 20 EO-Einheiten (Genapol[®] T-200);

(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten (Genapol[®] T-250);

(C₁₈-C₂₂)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten;

iso-(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten; und

5 C₂₂-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten (Mergital[®] B 25)

Hierbei stehen die EO-Einheiten für Ethylenoxid-Einheiten. Bei den Genapol[®]-Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant, bei Mergital[®] B25 um ein Produkt der Firma Cognis.

10 Ebenfalls besonders bevorzugt für die Verwendung sind Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);

15 B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Acrylsäure oder Methacrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (3)

20
$$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{R}^3 \quad (3)$$

worin

x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

R³ einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)-phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)-phenylrest oder Tris(n-butyl)-phenylrest, besonders bevorzugt 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest, einen Tris(styryl)-phenylrest, bevorzugt 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest, darstellt; und

25 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus Acrylamid, -Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, Natriummethallylsulfonat,

30 Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat,

Methylmethacrylat, bevorzugt Methacrylsäure und/oder Methacrylamid.

Die Gewichtsanteile der Makromonomeren B) im Polymer kann zwischen 0,1 und 99,9 Gew.-% variieren.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere hoch hydrophob modifiziert, d.h. der Anteil an Makromonomeren B) beträgt 50,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 94 Gew.-%.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere niedrig hydrophob modifiziert, d.h. der Anteil an Makromonomeren B) beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 20 Gew.-%.

Die Monomerenverteilung des Monomere A), B) und C) in den Polymeren kann alternierend, statistisch, gradientenartig oder blockartig (auch Multiblock) sein.

- 15 Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere beträgt bevorzugt 1000 bis 20 000 000 g/mol, bevorzugt 20 000 bis 5 000 000 g/mol, insbesondere bevorzugt 50 000 bis 1 500 000 g/mol.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere vernetzt, d.h. in das Polymer ist mindestens ein Vernetzer mit mindestens zwei Doppelbindungen einpolymerisiert.

- Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacryl- und -methacrylamid; Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und Triacrylate, z.B. Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat und 25 Trimethylolpropantriacylat, Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

Die Polymere können durch radikalische Copolymerisation, z.B.

- 30 Fällungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Lösungspolymerisation oder Suspensionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignet sind Polymere die durch Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol, hergestellt wurden.

Mit Hilfe der Fällungspolymerisation in tert.-Butanol lässt sich im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln eine spezifische Partikelgrößenverteilung der Polymere erreichen. Die Größenverteilung der Polymerpartikel kann z.B. durch

Laserbeugung oder Siebanalyse bestimmt werden. Repräsentativ für eine günstige Größenverteilung ist die folgende Korngrößenverteilung, wie sie durch Siebanalyse bestimmt wurde: 60,2 % kleiner 423 Mikrometer, 52,0 % kleiner 212 Mikrometer, 26,6 % kleiner 106 Mikrometer, 2,6 % kleiner 45 Mikrometer und 26,6 % größer 850 Mikrometer.

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen, wie z.B. Azobisisobutyronitril, Azobisdimethylvaleronitril, sowie anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln, wie z.B. Natriumhydrogensulfit und Eisen(II)-sulfat, oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure, wie z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure oder Derivate dieser Säuren, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, enthalten.

Die Polymere sind gut wasserlöslich und thermostabil. Durch Wahl der Monomere mit ihren funktionellen Gruppen, der Monomerenverteilung und des Vernetzungsgrades können die Aussalzeffekte der Salzkomponenten minimiert und die rheologischen Eigenschaften der Lösungen eingestellt werden.

Der Polymeranteil der Formulierungen beträgt, bezogen auf die fertigen Formulierungen, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,01 bis 2,5 Gew.-%.

Der Wasseranteil der Formulierungen beträgt, bezogen auf die fertigen Formulierungen, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%.

- 5 Insbesondere eignet sich die Erfindung für hochkonzentrierte Lösungen mit einem Wasseranteil von 5 bis 30 Gew.-%.

Als Pestizide eignen sich Herbizide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Bakterizide, Molluskide, Nematizide und/oder Rodentizide.

- 10 Bevorzugt handelt es sich bei den Pestiziden um wasserlösliche Pestizide. Unter wasserlöslichen Pestiziden werden solche verstanden, die eine Wasserlöslichkeit, bezogen auf die reine wässrige Lösung, von größer 800 g/l, bevorzugt größer 1000 g/l, besitzen.

- Bevorzugt werden ionogene Pestizide verwendet, besonders bevorzugt Glyphosat, Sulphosat und Glufosinat, insbesondere bevorzugt Glyphosat in Form seines Mono(isopropylammoniumsalzes) oder Mono(trimethylsulfonium)salzes.
- 15

Der Pestizidanteil der Formulierungen beträgt, bezogen auf die fertigen Formulierungen, bevorzugt 5 – 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%.

- 20 Bei den agrochemischen Salzen handelt es sich bevorzugt um anorganische Düngemittel, bevorzugt Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Ammoniumsulfat, Nitrate, bevorzugt Ammoniumnitrat, und/oder Phosphate.

- Der Anteil an agrochemischen Salzen beträgt, bezogen auf die fertigen Formulierungen, bevorzugt 5 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%.
- 25

- Als Hilfsstoffe/Zusatzstoffe können die Formulierungen unter anderem oberflächenaktive Stoffe (Adjuvants), Schauminhibitoren, Verdicker, Frostschutzmittel, Verdunstungshemmer, Konservierungsmittel, Antigelmittel und Neutralisationsmittel enthalten.
- 30

Der Anteil an oberflächenaktiven Stoffen beträgt, bezogen auf die fertigen Formulierungen, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis

40 Gew.-%.

Als oberflächenaktive Stoffe eignen sich bevorzugt Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit
5 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Mono-, Di- und/oder Trialkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an (C₈-C₁₈)-Alkylamine; sekundäre Etheraminen und alkoxylierte sekundäre Etheraminderivate; (C₁₂-C₁₈)-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono-
10 und -diester und Sorbitan-/Sorbitolmono- und diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte; Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, z.B. Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-
15 hydroxystearat; Carbonsäureamide, z.B. Decancarbonsäure-dimethyl-amid; hochmolekulare Siliconverbindungen, z.B. Dimethylpolysiloxane mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 10.000 bis 50.000 g/mol. Weiterhin geeignet sind anionische Tenside, z.B. Alkali- und Ammoniumsalze von linearen oder verzweigten Alkyl(en)sulfaten mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,
20 (C₁₂-C₁₈)-Alkylsulfonsäuren und (C₁₂-C₁₈)-Alkylarylsulfonsäuren; Bis(phenolsulfonsäure)ether und deren Alkali- oder Ammoniumsalze, Isethionate, bevorzugt Cocoylisethionat; Naphthalinsulfonsäure und/oder Sulphosuccinate.

Als Schauminhibitoren bevorzugt sind Fettsäurealkylesteralkoxylate;
25 Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure; Paraffine; Wachse und Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Vorteilhaft sind auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl und/oder oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in
30 Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl; Salze von langkettigen Fettsäuren, bevorzugt in Mengen von bis 5 Gew.-%, besonders

bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, z.B. Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder Kalium-Salze der Behensäure; Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen; Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose;

5 höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren; Polyacrylate; Polyvinylalkohol und/oder Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

- 10 Die Formulierungen sind bevorzugt eingestellt auf einen pH Wert im Bereich 2 bis 12, besonders bevorzugt 3 bis 8, insbesondere bevorzugt 6,5 bis 7,5.

- Überraschenderweise wurde auch gefunden, dass die Formulierungen frei sein können von organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Xylol oder (C₆-C₁₆)-Aromaten-
- 15 Gemischen (z.B. ®Solvesso-Typen).

Bevorzugt handelt es sich bei den Formulierungen um Soluble Liquids (SL) oder Soluble Concentrates.

- 20 Durch den Einsatz der Polymere erhält der Anwender weitgehende Freiheit bei der Wahl seiner Komponenten. Die Formulierungen zeigen eine hohe Kompatibilität der Komponenten untereinander (Pestizide, Salze, Adjuvants etc.), eine hohe Löslichkeit der Pestizide und agrochemischen Salze sowie eine ausgezeichnete Lagerstabilität. Die Polymere wirken als Lösungsvermittler. Aussalzeffekte werden
- 25 unterdrückt bzw. minimiert.

Beispiel 1: Herstellung Polymer 1

- In einem 1 L Quickfitkolben der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitrohre für
- 30 Stickstoff und Ammoniakgas sowie Rückflusskühler versehen war, wurden 500 g Toluol vorgelegt. Des weiteren wurden 3,0 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) vorgelegt und mit der äquivalenten Menge Ammoniak neutralisiert. Anschließend wurden 60,0 g eines Esters, gebildet aus Acrylsäure

und (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykoether mit 7 Ethylenoxid-Einheiten (Genapol® LA-070) und 30,0 g Isopropanol hinzugefügt. Der Kolbeninhalt wurde unter Rühren mit Stickstoff inertisiert und mittels Heizbad auf 70°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 3,0 g AIBN als Initiator zugegeben und unter weiterem Stickstoffspülen auf 80°C erhitzt. Die Mischung wurde 4 h bei angegebener Temperatur unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktionsführung wurde das Produkt in einen Rotationsverdampfer überführt und das Lösemittel durch Vakuumdestillation bei ca. 50°C entfernt.

10 Beispiel 2: Herstellung Polymer 2

Analoges Vorgehen wie Beispiel 1; des Weiteren wurden zur Vernetzung 1,0 g Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) hinzugegeben.

Beispiel 3: Soluble Liquid Formulierung (SL) ohne Polymer

15 Zusammensetzung:

Ammoniumsulfat, techn.	40 Gew.-%
Arkopal® N 100 (Nonylphenoethoxylat mit 10 EO-Einheiten)	30 Gew.-%
Glyphosate IPA (aq. sol 62 Gew.-%)	30 Gew.-%

20 Beim Zusammenmischen der Komponenten erfolgte spontan eine Phasentrennung.

Beispiel 4: Soluble Liquid Formulierung (SL) mit Polymer

Zusammensetzung:

25 Ammoniumsulfat, techn.	40 Gew.-%
Arkopal® N 100 (Nonylphenoethoxylat mit 10 EO-Einheiten)	28 Gew.-%
Glyphosate IPA (aq. sol 62 Gew.-%)	30 Gew.-%
Polymer 1 aus Bsp. 1	2 Gew.-%

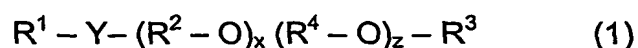
30 Beim Zusammenmischen entstand eine homogene, klare Lösung, die auch über einen längeren Zeitraum hinweg stabil blieb.

Patentansprüche:

1. Wässrige Pflanzenschutzformulierungen, enthaltend
 - i) mindestens ein Polymer, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von
 - A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;
 - B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend
 - i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,
 - ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest darstellt, und
 - iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert, und
 - C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren,
 - ii) mindestens ein Pestizid und
 - iii) mindestens ein agrochemisches Salz.

2. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Comonomeren A) um die Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) handelt.

3. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren B) um solche gemäß Formel (1)



handelt, worin

R¹ für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Methacryl-, Senecioyl- oder

Crotonylrest;

R^2 und R^4 unabhängig voneinander für (C_2-C_4) -Alkylen,

x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, bevorzugt mit $x+z$ größer oder gleich 1;

5 Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und

R^3 für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C_1-C_{100}) -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt (C_1-C_{30}) -Kohlenwasserstoffrest, steht.

10

4. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass

R^1 für einen Acryl- oder Methacryl-Rest;

R^2 und R^4 unabhängig voneinander für C_2 -Alkylen oder C_3 -Alkylen;

15 x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt mit $x + z$ größer oder gleich 1;

R^3 für einen aliphatischen (C_4-C_{22}) -Alkyl- oder Alkenylrest, bevorzugt $(C_{10}-C_{22})$ -Alkyl- oder Alkenylrest; einen Phenylrest; einen (C_1-C_{22}) -Alkylphenylrest, bevorzugt (sec-Butyl)- oder (n-Butyl)-Alkylphenylrest;

20

einen Poly((C_1-C_{22}) alkyl)phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)phenylrest oder Tris(n-Butyl)phenylrest; oder einen Polystyrylphenylrest, bevorzugt Tristyrylphenylrest, stehen.

25 5. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Rest R^3 um einen 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest oder 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest handelt.

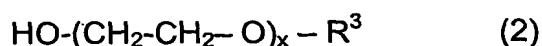
6. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von

30 A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem

Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);

- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (2)

5



worin x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und R^3 einen $(\text{C}_{10}-\text{C}_{22})$ -Alkylrest darstellen; und

- 10 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz),
15 t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

7. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren B) um Ester gebildet aus Acryl- oder Methacrylsäure und Alkylethoxylaten ausgewählt aus der

20 Gruppe der

$(\text{C}_{10}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten;

C_{11} -Oxoalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten,

$(\text{C}_{12}-\text{C}_{14})$ -Fettalkoholpolyglykoether mit 7 EO-Einheiten,

$(\text{C}_{12}-\text{C}_{14})$ -Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten,

25 $(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten,

$(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykoether mit 15 EO-Einheiten,

$(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten,

$(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykoether mit 20 EO-Einheiten,

$(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten,

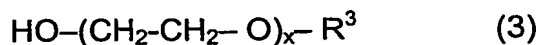
30 $(\text{C}_{18}-\text{C}_{22})$ -Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten,

iso- $(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten und/oder

C_{22} -Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten handelt.

8. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);
- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (3)



worin

x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

R³ einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)-phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)-phenylrest oder Tris(n-butyl)-phenylrest, besonders bevorzugt 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest, einen Tris(styryl)-phenylrest, bevorzugt 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest, darstellt; und

- C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

9. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den Polymeren 50,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 94 Gew.-%, beträgt.

10. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den

Polymeren 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 20 Gew.-%, beträgt.

5 11. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere 1000 bis 20 000 000 g/mol, bevorzugt 20 000 bis 5 000 000 g/mol, insbesondere bevorzugt 50 000 bis 1 500 000 g/mol, beträgt.

10 12. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere vernetzt sind.

15 13. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Copolymerisation um eine Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol, handelt.

14. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die fertige Formulierung, 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, Polymere enthält.

20 15. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt, bezogen auf die fertige Formulierung, 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, beträgt.

25 16. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserlöslichkeit der Pestizide größer 800 g/l, bevorzugt größer 1000 g/l, ist.

30 17. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pestiziden um ionogene Pestizide handelt.

18. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pestiziden um Glyphosat, Sulphosat und/oder Glufosinat handelt.

5 19. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Pestiziden, bezogen auf die fertige Formulierung, 5 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, beträgt.

10 20. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den agrochemischen Salzen um anorganische Düngemittel, bevorzugt Ammoniumsalze und/oder Phosphate, handelt.

15 21. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an agrochemischen Salzen, bezogen auf die fertige Formulierung, 5 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, beträgt.

20 22. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei ist von organischen Lösungsmitteln.

23. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um ein Soluble Liquid (SL) oder ein Soluble Concentrate handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 60877 A (CLARIANT GMBH) 23 August 2001 (2001-08-23) page 6, line 25 -page 8, line 20	1-3,6, 9-19, 21-23
X	WO 96 00251 A (DOW CHEMICAL CO) 4 January 1996 (1996-01-04) page 7, line 28 -page 10, line 23 page 13, line 29 -page 15, line 5 page 16 -page 27; examples I-XVIII --- -/--	1-3,6, 9-19, 21-23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 2003

Date of mailing of the international search report

25/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Romano-Götsch, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14366

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP 1 069 142 A (CLARIANT GMBH) 17 January 2001 (2001-01-17)</p> <p>page 2, line 37 -page 5, line 22 page 6, line 55 - line 60 page 7, line 5-7 - line 50-55 page 8, line 41 - line 42</p>	<p>1-4, 6-14, 19-23</p>
Y	<p>WO 99 66004 A (LUBRIZOL CORP) 23 December 1999 (1999-12-23)</p> <p>page 3, line 23 -page 7, line 3 page 41, line 10 - line 15</p>	<p>1-4, 6-14, 19-23</p>
A	<p>KARLSSON L E ET AL: "PREPARATION AND SOLUTION PROPERTIES OF AMPHIPHILIC SULFONATED ACRYLAMIDE COPOLYMERS" MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 203, no. 4, 15 March 2002 (2002-03-15), pages 686-694, XP001133186 ISSN: 1022-1352 the whole document</p>	<p>1-23</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14366

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0160877	A	23-08-2001	DE 10007044 A1 BR 0108410 A CN 1406256 T WO 0160877 A1 EP 1278787 A1 US 2001051145 A1	23-08-2001 11-03-2003 26-03-2003 23-08-2001 29-01-2003 13-12-2001
WO 9600251	A	04-01-1996	AT 166079 T AU 685827 B2 AU 7357194 A BR 9408594 A CN 1159199 A DE 69410296 D1 DE 69410296 T2 EP 0766705 A1 JP 10502119 T WO 9600251 A1 US 5693716 A US 5753766 A	15-05-1998 29-01-1998 19-01-1996 04-06-2002 10-09-1997 18-06-1998 03-12-1998 09-04-1997 24-02-1998 04-01-1996 02-12-1997 19-05-1998
EP 1069142	A	17-01-2001	DE 10029462 A1 BR 0002793 A EP 1069142 A1 JP 2001081148 A	03-01-2002 13-03-2001 17-01-2001 27-03-2001
WO 9966004	A	23-12-1999	AU 5312099 A BR 9906524 A CA 2301141 A1 EP 1007598 A1 JP 2002518545 T WO 9966004 A1 US 6372842 B1 US 6344517 B1	05-01-2000 25-07-2000 23-12-1999 14-06-2000 25-06-2002 23-12-1999 16-04-2002 05-02-2002

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14366

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N25/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 60877 A (CLARIANT GMBH) 23. August 2001 (2001-08-23) Seite 6, Zeile 25 -Seite 8, Zeile 20 ---	1-3,6, 9-19, 21-23
X	WO 96 00251 A (DOW CHEMICAL CO) 4. Januar 1996 (1996-01-04) Seite 7, Zeile 28 -Seite 10, Zeile 23 Seite 13, Zeile 29 -Seite 15, Zeile 5 Seite 16 -Seite 27; Beispiele I-XVIII ----- -/-	1-3,6, 9-19, 21-23

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/04/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Romano-Götsch, R

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14366

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>EP 1 069 142 A (CLARIANT GMBH) 17. Januar 2001 (2001-01-17)</p> <p>Seite 2, Zeile 37 -Seite 5, Zeile 22 Seite 6, Zeile 55 - Zeile 60 Seite 7, Zeile 5-7 - Zeile 50-55 Seite 8, Zeile 41 - Zeile 42</p>	<p>1-4, 6-14, 19-23</p>
Y	<p>WO 99 66004 A (LUBRIZOL CORP) 23. Dezember 1999 (1999-12-23)</p> <p>Seite 3, Zeile 23 -Seite 7, Zeile 3 Seite 41, Zeile 10 - Zeile 15</p>	<p>1-4, 6-14, 19-23</p>
A	<p>KARLSSON L E ET AL: "PREPARATION AND SOLUTION PROPERTIES OF AMPHIPHILIC SULFONATED ACRYLAMIDE COPOLYMERS" MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 203, Nr. 4, 15. März 2002 (2002-03-15), Seiten 686-694, XP001133186 ISSN: 1022-1352 das ganze Dokument</p>	<p>1-23</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14366

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0160877	A	23-08-2001	DE 10007044 A1	23-08-2001
			BR 0108410 A	11-03-2003
			CN 1406256 T	26-03-2003
			WO 0160877 A1	23-08-2001
			EP 1278787 A1	29-01-2003
			US 2001051145 A1	13-12-2001
WO 9600251	A	04-01-1996	AT 166079 T	15-05-1998
			AU 685827 B2	29-01-1998
			AU 7357194 A	19-01-1996
			BR 9408594 A	04-06-2002
			CN 1159199 A	10-09-1997
			DE 69410296 D1	18-06-1998
			DE 69410296 T2	03-12-1998
			EP 0766705 A1	09-04-1997
			JP 10502119 T	24-02-1998
			WO 9600251 A1	04-01-1996
			US 5693716 A	02-12-1997
			US 5753766 A	19-05-1998
EP 1069142	A	17-01-2001	DE 10029462 A1	03-01-2002
			BR 0002793 A	13-03-2001
			EP 1069142 A1	17-01-2001
			JP 2001081148 A	27-03-2001
WO 9966004	A	23-12-1999	AU 5312099 A	05-01-2000
			BR 9906524 A	25-07-2000
			CA 2301141 A1	23-12-1999
			EP 1007598 A1	14-06-2000
			JP 2002518545 T	25-06-2002
			WO 9966004 A1	23-12-1999
			US 6372842 B1	16-04-2002
			US 6344517 B1	05-02-2002